

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-037355

(43)Date of publication of application : 10.02.1994

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
 C23C 14/40
 C30B 25/14
 H01L 27/15
 H01L 21/331
 H01L 29/73
 H01S 3/18

(21)Application number : 04-191985

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

(22)Date of filing : 20.07.1992

(72)Inventor : SATO MICHIO
 WAIYASU MAAKUSU

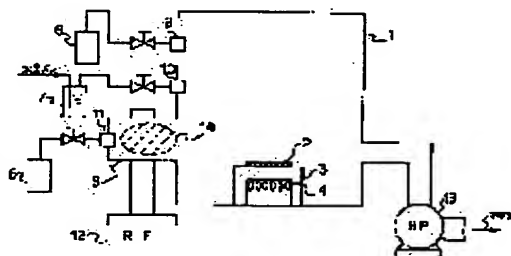
(54) III-V ALLOY SEMICONDUCTOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a semiconductor having an arbitrary band gap by providing an alloy semiconductor having the composition of arsenide and nitride regulated arbitrarily.

CONSTITUTION: A high frequency plasma generator 5 is coupled to a part of a reaction vessel 1. An N raw material gas introduced from an N raw material introducing portion 11 through a flow controller 8 of N raw material (ammonia or nitrogen gas) is activated by passing a plasma region 14 and introduced to the top of a substrate 2 of the reaction vessel 1. Because of this, the epitaxial growth of GaAsN alloy semiconductor film occurs on the GaAs substrate 2.

Composition of nitrogen in GaAsN alloy semiconductor film is mainly determined by controlling the flow rate of N₂ or NH₃ used as a raw material for nitrogen and the flow rate of arsine as the raw material of arsenic. Thus, a semiconductor having an arbitrary band gap can be produced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.02.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.01.1998

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application converted
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-37355

(43)公開日 平成6年(1994)2月10日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 33/00

A 8934-4M

C 2 3 C 14/40

9046-4K

C 3 0 B 25/14

9040-4G

H 0 1 L 27/15

8934-4M

7377-4M

H 0 1 L 29/ 72

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平4-191985

(22)出願日

平成4年(1992)7月20日

特許法第30条第1項適用申請有り 1992年3月28日 社団法人応用物理学会発行の「1992年春季第39回応用物理学関係連合講演会予稿集第1分冊」に発表

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 佐藤 理夫

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 ワイヤス マークス

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 純之助

(54)【発明の名称】 III-V族合金半導体およびその製造方法

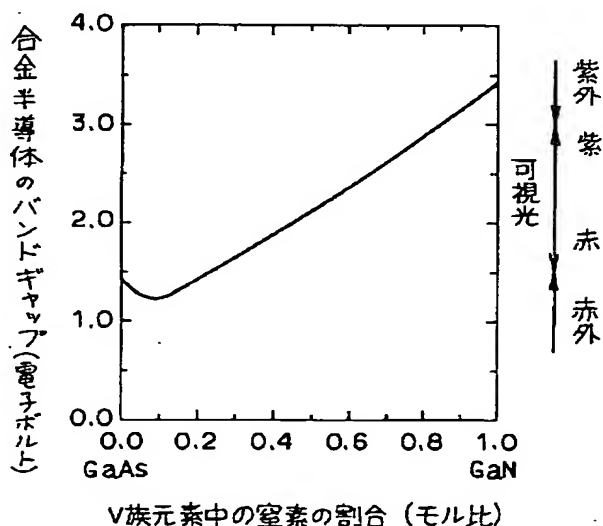
(57)【要約】

【目的】 1種類の化合物合金半導体を用いて広範囲の波長領域において発光する新規なIII-V族合金半導体材料およびその製造方法を提供する。

【構成】 III族元素としてGaを、V族元素としてAsとNを含有する新規なGaAsN系合金半導体を構成する。減圧気相反応容器内に基板を配設し、高周波プラズマにより活性化したN₂または窒素化合物ガスに、少なくともアルシンガスと、有機ガリウム化合物ガスを基板上に導入してGaAsN系の合金半導体膜を形成する工程を含むIII-V族合金半導体膜の製造方法。

【効果】 AsとNの組成を任意に調整することにより、任意のバンドギャップを持つGaAsN系の合金半導体が実現できる。また、GaAsNにおいて従来のGaAsの発光波長よりも長波長の発光素子が得られる。さらに、発光デバイスのみならず高速な電子デバイスも実現でき、光電子集積回路の基幹材料となり得る。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】元素の周期表Ⅲ族元素とⅤ族元素が結合したⅢ-Ⅴ族合金半導体であって、Ⅲ族構成元素としてGaを、Ⅴ族構成元素としてAsとNを同時に含むGaAsN系のⅢ-Ⅴ族合金半導体からなることを特徴とするⅢ-Ⅴ族合金半導体。

【請求項2】請求項1において、GaAsN系のⅢ-Ⅴ族合金半導体は、GaAsN、InGaAsNまたはAlGaAsN合金半導体であることを特徴とするⅢ-Ⅴ族合金半導体。

【請求項3】所定の減圧に維持した気相反応容器内に所定の基板を保持し、元素の周期表Ⅲ族元素とⅤ族元素が結合したⅢ-Ⅴ族合金半導体膜を、化学気相成長法により上記基板上に形成する方法において、高周波プラズマにより活性化した窒素ガスもしくは窒素化合物ガスに、少なくともアルシingasと有機ガリウム化合物ガスとを合わせて上記基板上に導入して、GaAsN系のⅢ-Ⅴ族合金半導体膜を成長する工程を含むことを特徴とするⅢ-Ⅴ族合金半導体膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、発光ダイオード、半導体レーザ等の発光デバイスや、トランジスタ、IC等の電子デバイスに用いる半導体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】光通信や光記録等で知られているように、赤外波長領域から可視波長領域を発行する半導体発光素子には化合物半導体が用いられている。その代表例として、赤外である約0.9μmの発光波長においては、ヒ化ガリウム(GaAs：ガリウムヒ素とも言う)があり、また黄色～緑色の0.5～0.6μmの発光波長ではリン化ガリウム(GaP：ガリウムリンとも言う)が知られている。青色の約0.45μmの発光波長では、窒化ガリウム(GaN：ガリウム窒素とも言う)がある。これらの半導体発光素子の公知例として、N.Koideらによる：J.Crystal Growth 115 (1991), p. 639、またはM.A.Khanらによる：Applied Physics Letters 56 (1990), p. 1257において論じられている。

【0003】図4は、光通信、光記録、光情報処理、表示等に用いられる波長範囲と、その波長領域で使用されている化合物半導体発光材料との関係について示したものである。図に示すごとく、使用する波長領域により化合物半導体の材料は、InP、GaAs、GaP、GaN等の2元の化合物半導体にとどまらず、AlGaAs、AlGaN、InGaAsP等の合金半導体を用いられており、その種類は広範囲に及んでいる。このため、電子機能と光機能を集積した、いわゆる光電子集積回路(OEIC)を実現する上で、その製造技術や光素子、電子素子の設計には高度な技術が要求されてい

る。化合物半導体は、直接遷移型半導体と間接遷移型半導体とに大別できる。このうち、間接遷移型半導体は電子ホールのペアの運動量が一致せず、発光効率が低くなる。低い発光効率を補うために不純物を添加し、不純物原子に捉えられた電子とホールの再結合による発光を利用することが行われている。不純物が関与した発光では、レーザ発振に不可欠な自己誘導放出が起こらず、間接遷移型の半導体を用いた半導体レーザの作製は不可能である。光記録において、記録密度を向上させるためには発光波長の短いレーザの実現が必要であり、また表示の分野においても、色彩の要素である緑および青で発振するレーザの実現が望まれている。図4に示した半導体のうち、緑色発光素子として用いられているGaPは、間接遷移型の半導体であり、この材料を用いてレーザを作製することはできない。また、GaNは直接遷移型半導体であるが、青色発光素子としては不純物を関与させた発光を利用している。短い波長で発振するレーザの実現のためには、この波長域にバンドギャップを持つ直接遷移型の半導体が必要であり、材料の探索がなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した従来技術における問題点を解決するために、一種類の化合物合金半導体を用いて、広範囲の波長領域において発光できる新規なⅢ-Ⅴ族合金半導体材料を実現すると共に、その製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的を達成するために、本発明の元素の周期表Ⅲ族元素とⅤ族元素からなる化合物合金半導体を構成し、直接遷移型のバンド構造を持つGaAsN系合金半導体とするものである。上記のGaAsN系合金半導体材料を活性層としたダブルヘテロ構造の半導体レーザにおいては、発光波長の制御は、GaAsN活性層のAsとNの組成比を制御することにより達成でき、発光波長は0.35μmから1.2μmまで連続的に発光する半導体レーザを実現することができる。本発明のGaAsN系合金半導体は、GaAsNの他、InP、GaP、GaAs基板と格子整合させることが可能な、例えばInGaAsN、AlGaAsN等の合金半導体を含むものである。また、本発明のGaAsN系合金半導体の製造方法は、減圧反応容器内にGaAs基板を装着し、所定の温度に加熱設定した後、GaAsN合金半導体の構成原料となるアンモニアまたは窒素ガスを高周波プラズマ中で活性化し、この活性化窒素に合わせて、少なくともアルシingasと有機ガリウム化合物ガスを上記GaAs基板上に供給することにより、GaAsN合金半導体成長膜を作製するものである。

【0006】

【作用】従来、GaAsN膜の成長ができなかった主要

因は、①窒素を含む原料ガスが熱的に安定であるため高温でないと分解しないこと、②ヒ素を含む化合物半導体の作製において、低温で成長膜の表面からヒ素が蒸発すること、③活性な窒素は容易に再結合し、不活性な窒素ガスとなること、などが挙げられる。すなわち、従来技術においては、窒素原料が熱により容易に分解し、かつ成長膜表面からヒ素が蒸発しない温度領域が存在しないためGaAsN系合金半導体を作製することができなかった。本発明は、窒素をあらかじめ分解し活性窒素とした後、GaAs基板上で、Ga元素と窒素元素とヒ素元素を反応させることにより、容易にGaAsN系合金半導体膜を成長させることができるものである。

【0007】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げ、図面を用いてさらに詳細に説明する。

〈実施例1〉図1は、本発明のGaAsN系合金半導体におけるGaAsとGaNの合金半導体の組成と、そのバンドギャップとの関係を示すものである。なお、光の持つエネルギーを電子ボルトに換算して、併せて図1に示した。このGaAsN合金半導体は、直接遷移型のバンド構造を有し、電流を注入したり、あるいは光照射を行うことにより、GaAsN半導体中に電子とホールペアが生成され、そのペアの再結合によりバンドギャップに応じた発光が得られる。図1に示したように、本発明のGaAsN系合金半導体を用いると、紫外から可視そして赤外に及ぶ幅広い範囲の発光が得られる。窒素の組成割合が大きい場合には、GaAsを活性層とする素子よりも短波長の発光が得られ、またV族元素中に窒素の占める割合が小さい場合には、窒素原子がGaAs中の電子を強く引き寄せる効果が現われて、発光波長はGaAsよりも長波長となる。

【0008】〈実施例2〉次に、本発明のGaAsN系合金半導体の製造方法について説明する。図2は、本実施例において用いたGaAsN系合金半導体膜の気相成長装置の構成の一例を示す模式図である。図において、反応容器1は、基板2の加熱用のヒータ4を含む基板ホルダ3、反応容器1を大気より減圧にするための真空排気装置13、As原料(AsH₃…アルシングス)の流量制御部6、As原料導入部9、Ga原料(TEGa…トリエチルガリウム[Ga(C₂H₅)₃]またはTMGa…トリメチルガリウム[Ga(CH₃)₃]と、キャリアガスである水素[H₂]との混合ガス)の流量制御部7、Ga原料導入部10からなり、特に、本実施例において特徴とするところは、反応容器1の一部に、高周波プラズマ発生装置5を結合して設け、プラズマにより生成した活性元素を反応容器1内に設けられた基板2上に

導入することができる構造になっており、N原料(アンモニア[NH₃]または窒素[N₂]ガス)の流量制御部8を経てN原料導入部11から導入されたN原料ガスは、プラズマ領域14を通過することにより活性化され、反応容器1の基板2上に導入される。上記の合金半導体膜の気相成長装置を用い、GaAsN系合金半導体膜の形成は、以下のプロセスにより行った。まず、基板ホルダ3に、厚さ約400μm、大きさ30mm×30mmのGaAsからなる基板2を装着する。その後、10~200sccm(cm³/分)の水素キャリアガスを供給した状態で、真空排気装置13により反応容器1内を0.1~0.5Torr(mmHg)に減圧すると共に、基板2を450℃~600℃の範囲に加熱設定する。反応容器1に原料ガスのアルシンを0.1~20sccm供給し、トリエチルガリウム(またはトリメチルガリウム)を0.2~1.5sccm供給する。これと同時に、高周波プラズマ装置5には、アンモニアまたは窒素ガスを100sccm以下の範囲で供給し、周波数2.45GHzで、高周波電力100~300Wを印加すると、プラズマの発生により活性な窒素が生成され、反応容器1内にこの活性窒素が導入される。このため、GaAs基板1上には、GaAsN合金半導体膜がエピタキシャル成長される。本実施例では、膜成長速度は1μm/hであった。本実施例で作製したGaAsN膜について、Cu-Kα線を用いたX線回折法により分析した結果を図3に示す。本実施例のGaAsN膜中の窒素のV族元素に対し占める割合は1%であるが、GaAs基板上に均一性のよいGaAsN合金半導体膜が形成されていることが分かる。セシウム(Cs)イオンをイオン源とする2次イオン質量分析を行った結果、GaAsN合金半導体膜中にはGaとAsとN以外の元素は検出されず、Nの組成はGaAsN半導体膜中で一定であることが分かった。GaAsN系合金半導体膜中の窒素の組成は、窒素原料となるN₂あるいはNH₃の流量と、ヒ素原料であるアルシンの流量を制御することにより、主として決定される。窒素原料の流量を多くし、アルシン流量を減らし、活性なNの再結合を防ぐために反応容器1内の圧力を0.1Torrと低く設定することにより、窒素組成の大きいGaAsN系合金半導体膜を作製することができた。また、GaAsN系合金半導体膜中の窒素の組成濃度を変えて発光素子を作製した結果、図1に示したバンドギャップに応じて、0.35μmという短波長の紫外光から1.2μmの赤外光の発光を確認した。

【0009】

【表1】

表 1

III族元素名	原子半径(Å)	V族元素名	原子半径(Å)
アルミニウム(Al)	1.230	窒素(N)	0.719
ガリウム(Ga)	1.225	リン(P)	1.128
インジウム(In)	1.405	ヒ素(As)	1.225
		アンチモン(Sb)	1.405

【0010】なお、表1に示すように、本発明のGaAsN系合金半導体膜の形成に用いる窒素(N)は、他の元素に比べて半径が際だって小さい。このため、窒素を含む合金半導体は格子定数が窒素量に応じて小さくなることを意味している。格子定数の不一致は素子の寿命を短くするため、基板とその上に成長した半導体膜層との格子定数が一致していることが望ましい。よく知られているように、GaAsの基板を用いた素子では、AlGaAsとGaAsのヘテロ接合が多く用いられているが、AlAsはGaAsよりわずかに格子定数が大きい。そのため、格子定数の不整合が生じる。AlGaAsの代わりに、本発明のGaAsNにAlを加えたAlGaAsN合金半導体を作製し、窒素の組成割合を調整することにより、格子定数の不整合を解消することもできる。また、長波長の発光素子に用いられているInGaAsは、GaAs基板との大きな格子不整合が問題となるが、このInGaAs層に代わりに、本発明のGaAsNにInを加えたInGaAsN合金半導体膜を用い、上記と同様に窒素の組成割合を調整することにより、Inの原子半径の大きさからくるGaAs基板との格子定数の不整合を窒素で相殺することができる。InGaAsN合金半導体については、GaAs中のIn原子およびN原子がともに発光波長を長波長とする効果がある。このため、少ないInおよびNの添加量で、GaAsよりも長波長で、所定の波長の発光素子を作製することが可能となる。

【0011】〈実施例3〉0.98μmで発振する発光素子をInGaAsN合金半導体を用いて作製した。この波長は光通信において光信号の増幅器に用いられているものである。GaAs基板を用い従来法のInGaAs合金半導体を活性層に用いると、III族に占めるInの組成は16%となり、合金半導体層と基板との間には1.2%の格子不整合が存在する。本発明のInGaAsN合金を活性層として用いた場合には、In組成3%、窒素組成1%で従来と同じ発光波長が得られた。この活性層にはGaAs基板との格子不整合はない。同様に、光通信に多く用いられている1.5μmで発光する素子も、In組成12%、窒素組成4%とすることにより作製することができた。この場合も、基板との格子不整合はない。このように、本発明のInGaAsN合金

半導体膜は、良質なGaAs膜層を作製する場合と同様の基板温度、反応容器の圧力、成長速度で作製することができ、上述のGaAs基板との格子不整合が相殺されることを併せて、発光素子の作製が容易となる。

【0012】

【発明の効果】以上詳細に説明したごとく、本発明のII-V族合金半導体は、ヒ化物と窒化物の組成を任意に調整した合金半導体とすることにより任意のバンドギャップを持つ半導体を作製することができる。このため、紫外から赤外の広範囲の発光領域をカバーする半導体発光素子を実現できる。特に、本発明のGaAsN系合金半導体においては、電気陰性度が大きい窒素の組成割合が少ない場合には、ヒ化物の性質を保持したままで半導体中の電子が窒素原子に強く束縛される効果が現われ、従来のGaAsの発光波長よりも長波長の発光素子が得られる。また、本発明のIII-V族合金半導体は発光デバイスのみでなく、高速な電子デバイスも作製することができるため、将来の光電子集積回路の基幹材料となり得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で例示したGaAsN系合金半導体のバンドギャップ特性を示すグラフ。

【図2】本発明の実施例2で例示したGaAsN系合金半導体膜の気相成長装置の構成を示す模式図。

【図3】実施例2において作製したGaAsN合金半導体膜のX線回折強度を示すグラフ。

【図4】従来の各種の化合物半導体発光材料の発光色と波長範囲と光のエネルギーとの関係を示すグラフ。

【符号の説明】

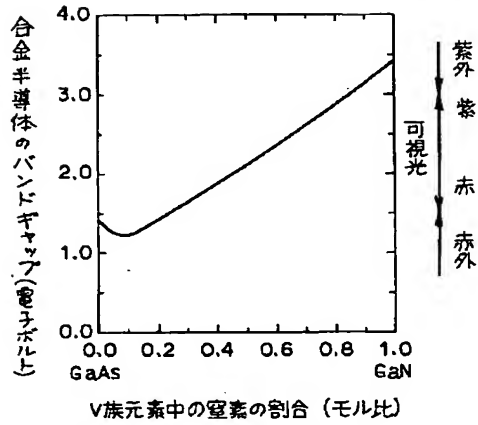
- 1…反応容器
- 2…基板
- 3…基板ホルダ
- 4…ヒータ
- 5…高周波プラズマ発生装置
- 6…As原料(AsH₃)の流量制御部
- 7…Ga原料(TEGaまたはTMGaとH₂の混合ガス)の流量制御部
- 8…N原料(NH₃またはN₂)の流量制御部
- 9…As原料導入部
- 10…Ga原料導入部

- 11...N原料導入部
12...高周波発生装置

- 13...真空排気装置
14...プラズマ領域

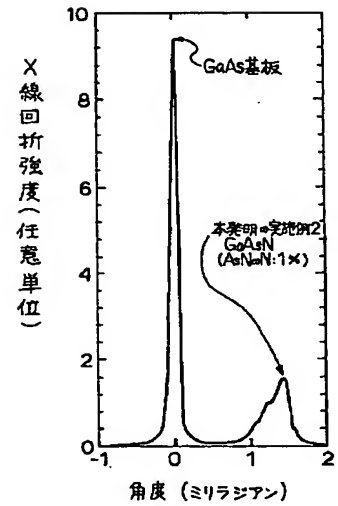
【図1】

図 1



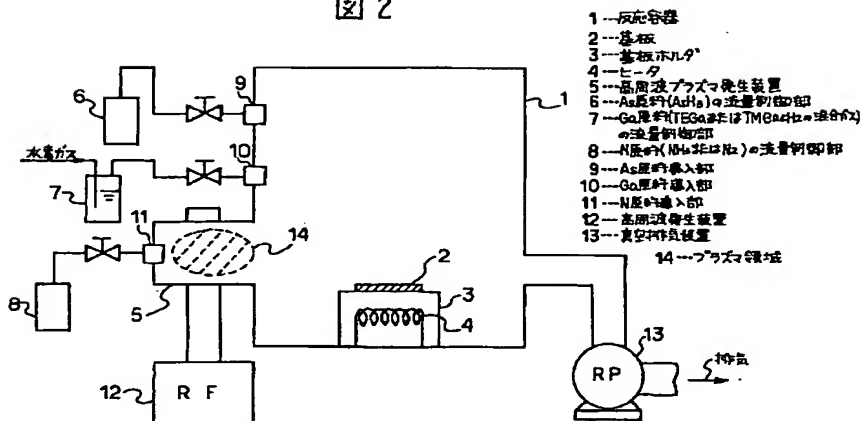
【図3】

図 3



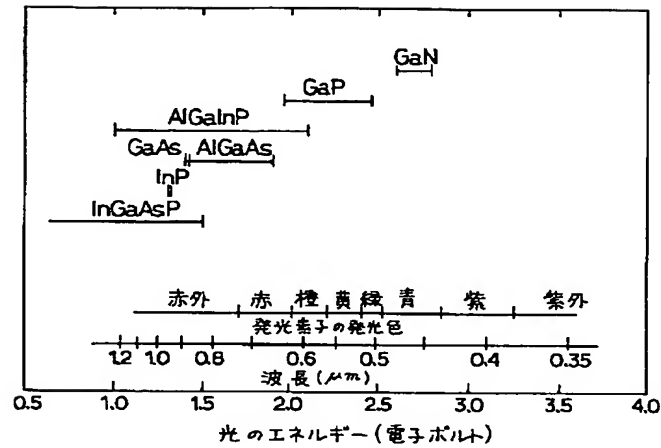
【図2】

図 2



【図4】

図4



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

H01L 21/331

29/73

H01S 3/18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所